



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Comparació entre dos sistemes per la determinació de fenols per un mètode colorimètric

Treball de fi de grau

Grau de Química

Fatima Zohra Mrini

Dirigit per Marcel Van Brenk

Juny 2019

Índex

Abstract	3
1. Objectiu	3
2. Introducció.....	3
3. Fonament teòric	4
3.1 Fenols totals	4
3.2 Paràmetres de Validació.....	5
3.3 Interferències	6
4. Part experimental.....	6
4.1 Equip	6
4.1.1 Sistema automàtic	6
4.1.2 Sistema Manual	9
4.2 Rectes de calibratge	10
4.3 Costos i temps	11
5. Resultats i discussió	11
5.1 Costos.....	11
5.1.1 Sistema Automàtic.....	11
5.1.1.1 Reactius.....	12
5.1.1.2 Material	13
5.1.1.3 Temps d'anàlisis	13
5.1.2 Sistema manual	14
5.1.2.1 Reactius.....	14
5.1.2.2 Material	16
5.1.2.3 Temps d'anàlisis	16
5.2 Paràmetres de validació del sistema FIA.....	17
5.2.1 Linealitat	18
5.2.2 Precisió	22
5.2.3 Exactitud.....	22
5.3 Paràmetres validació sistema manual.....	24
5.3.1 Linealitat	24
5.3.2 Precisió	27
5.3.3 Exactitud.....	27
6. Conclusions.....	29
Bibliografia	30

ANNEX A: Rectes de calibratge i gràfiques de residuals del sistema FIA	32
ANNEX B: Rectes de calibratge i gràfics de residuals del sistema manual.....	34
ANNEX C: Reactius i toxicitat	36

Abstract

This final degree project was carried out in the environmental department in AGROLAB Ibérica laboratory.

This laboratory belongs to AGROLAB GROUP, those are presents in many countries around Europe. Carries out analysis for public and private entities. The laboratory can analyze surface water, drinking water, animal feed, and mineral waste.

The main goal from this project is to study the difference between an automatic system and manual system for the determination of phenol compounds in water by a colorimetric method. The project will include an economic study and validation parameters comparison.

1. Objectiu

L'objectiu d'aquest treball és la comparació entre el sistema antic, manual, i el sistema nou, automàtic per la determinació de fenols mitjançant un mètode colorimètric.

La comparació englobarà els paràmetres de validació, costos i temps de l'anàlisi dels dos sistemes de determinació.

2. Introducció

Aquest estudi s'ha realitzat al departament de medi ambient del laboratori d'AGROLAB Ibérica S.L.U.

Aquest laboratori pertany al grup de laboratoris AGROLAB, present en molts països d'Europa.

Presenten diferents àrees on ofereixen analítica agrària, mediambiental i de productes alimentaris. Les diferents mostres analitzades poden provenir d'entitats privades o públiques.

Al departament de medi ambient es realitzen diverses determinacions de diferents anàlits. Aquest treball se centrarà en la determinació de fenol mitjançant un mètode colorimètric.

El fenol és un sòlid de color blanc que es pot trobar al quitrà d'hulla o es pot sintetitzar. És tòxic i corrosiu, l'institut nacional de seguretat i higiene en el treball

estableix que els valors límits ambientals per l'exposició diària, VLA-ED és de 2 ppm i 4 ppm per l'exposició a curta durada, VLA-EC (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2011).

El BOE estableix que els límits màxims de fenol en aigua residual és de 2 ppm i per aigües portables és d'1 ppm, per tant és important saber la seva concentració (BOE-A-2002-14187, 2002).

Hi ha diferents maneres per la determinació d'aquest, per exemple per cromatografia o per espectrofotometria.

3. Fonament teòric

3.1 Fenols totals

La determinació de la concentració de fenols en mostres d'aigua, es duu a terme mitjançant un mètode colorimètric.

Primerament les mostres es destil·len, mitjançant una destil·lació simple, per poder eliminar possibles impureses i agents de conservació presents a les mostres.

Els fenols destil·lats s'oxiden amb hexacianoferrat (III) de potassi per formar quinones, i seguidament es produeix una addició nucleòfila per part de l'amina de la 4-aminoantipirina sobre el grup carbonil de la quinona per tal de formar la corresponent imina, el que es forma és un complex de color vermellós d'antipirina que absorbeix a 510 nm. La reacció es duu a terme a pH 10. A la figura 1 es pot veure la reacció que es dona.

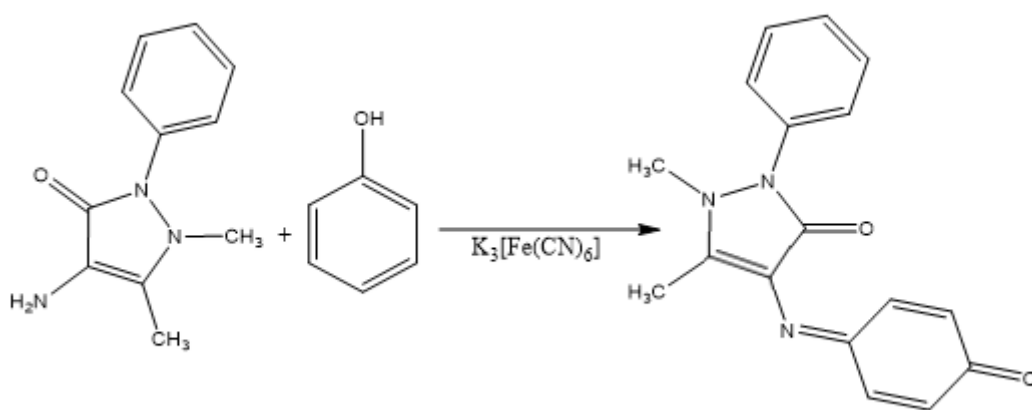


Figura 1: Reacció entre la 4-aminoantipirina i el fenol en presència de l'hexacianoferrat (III) de potassi

3.2 Paràmetres de Validació

La validació d'un mètode ens permet saber si aquest ens proporciona informació adequada per la finalitat que es vol.

Per validar un mètode s'ha de determinar la seva linealitat, en cas que el model sigui lineal, precisió i exactitud.

La linealitat és la capacitat d'un mètode en proporcionar de forma directa o mitjançant una transformació matemàtica ben definida, uns resultats proporcionals a la concentració de l'anàlit que es determina.

Per poder establir l'interval de linealitat d'un mètode s'ha d'establir un model de calibratge i validar-lo. Per fer-ho s'ha de dissenyar el model experimental, i la recta de calibratge a partir del mètode de mínims quadrats (Riu, 2001).

La validació del model es fa a partir del càlcul del coeficient de determinació de la recta, l'anàlisi de la variància, ANOVA, el gràfic de residuals i la detecció de punts discrepants.

El gràfic de residuals ha de complir unes certes característiques. Els residuals no han de presentar tendències, han d'estar distribuïts a l'atzar, el nombre de residuals negatius i positius ha de ser similar.

La precisió és definida per la norma ISO 3354 com "el grau de concordança entre assaigs independents sota unes condicions estipulades". Aquestes condicions depenen dels factors que varien entre cada assaig, alguns dels factors que poden variar poden ser l'analista, l'equip, els reactius i el dia en el qual es duu a terme l'assaig (Maroto, Boqué, Riu, & Rius, 2000).

La precisió es pot avaluar en termes de reproductibilitat, proporciona major variabilitat, ja que els assaigs s'obtenen per diferents laboratoris, en termes de repetibilitat, proporciona menor variabilitat, ja que no es varia cap factor, la precisió intermèdia es troba entre les condicions de reproductibilitat i la repetibilitat, per tant es pot variar un o més factors.

L'exactitud ens indica el grau de concordança entre un resultat obtingut de forma experimental i un valor de referència acceptat.

L'exactitud s'expressa mitjançant l'error, en el cas que s'apliqui a un conjunt de resultats hi ha una combinació de components aleatoris i components sistemàtics que tenen en comú.

Els errors aleatoris es descriuen mitjançant la desviació del producte, és a dir per la precisió, i els errors sistemàtics es descriuen mitjançant la veracitat, s'expressen en termes d'error absolut i relatiu.

$$Exactitud = Veracitat + Precisió \quad \text{Equació 1}$$

$$Error = Error \text{ sistemàtic} + Error \text{ aleatori} \quad \text{Equació 2}$$

$$E_{Absolut} = x_{experimental} - x_{referència} \quad \text{Equació 3}$$

$$E_{relatiu} = \frac{x_{experimental} - x_{referència}}{x_{referència}} \quad \text{Equació 4}$$

3.3 Interferències

Les interferències més habituals són els possibles bacteris que poden descompondre els fenols, agents oxidants o reductors i el pH bàsic.

La majoria de les interferències s'eliminen per destil·lació o acidificant les mostres amb àcid fosfòric. Tot i això s'afegeixen diferents reactius per assegurar la seva eliminació.

4. Part experimental

S'han determinat els costos dels reactius i materials necessaris per a cada sistema.

Per comparar els paràmetres de validació, s'han agafat diferents rectes de calibratge de deu dies diferents tant pel sistema automàtic com pel manual i s'ha determinat la seva linealitat, precisió i exactitud.

4.1 Equip

4.1.1 Sistema automàtic

L'equip utilitzat pel sistema FIA és l'SKALAR SAN⁺⁺ SYSTEM, del proveïdor SKALAR, és un analitzador automàtic de flux continu, amb un detector espectrofotòmetre visible.

Aquest equip presenta un sistema d'injecció automàtic, una unitat química, formada per una bomba, mòduls químics, un detector, una interfase, un refrigerador i un sistema d'adquisició de dades. A la figura 2 es pot veure l'equip amb les diferents parts senyalades.

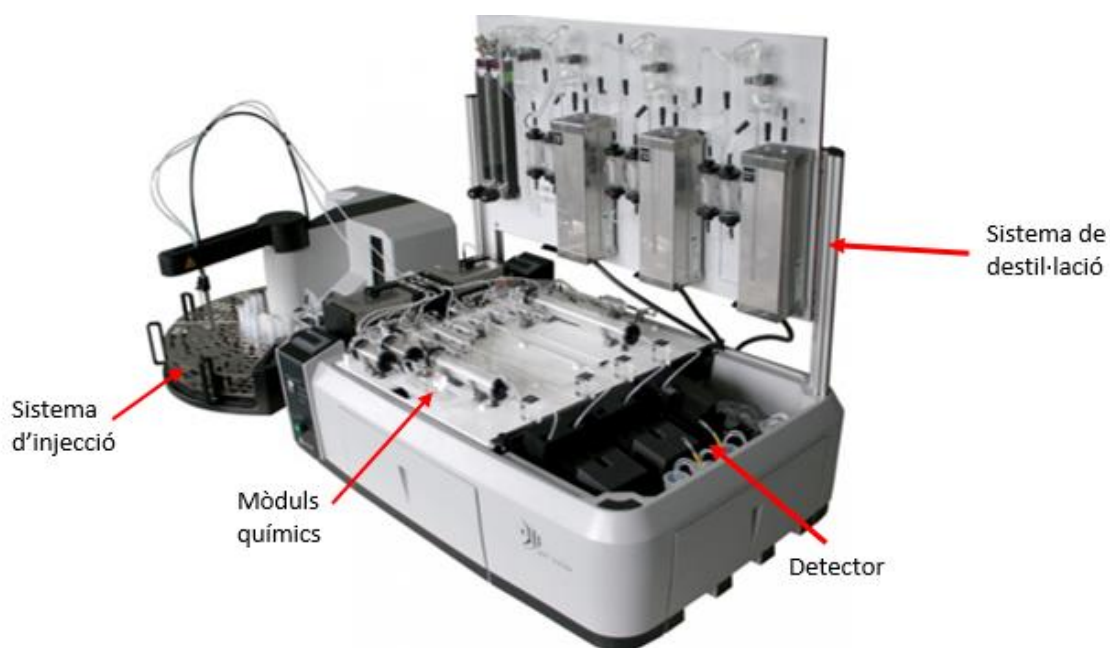


Figura 2: Equip SKALAR SAN++ SYSTEM

El sistema d'injecció automàtic que presenta l'equip és l'SA 1053 Random Sampler, està format per dues agulles que permeten dur a terme dues anàlisis amb matrius diferents de forma independent, això permet analitzar diferents anàlits a la vegada, és possible la determinació de fenols, cianurs, sulfurs i detergents al mateix temps. Presenta dos bastidors, cada un conté 70 posicions per les mostres i a cada agulla li corresponen 35 posicions. També conté 10 posicions, 5 per agulla, pels patrons i per poder fer el calibratge.



Figura 3: Sistema d'injecció automàtic

La unitat química de l'equip SKALAR SAN++ SYSTEM és l'SA 5000 Chemistry Unit, la constitueixen un suport pels mòduls, unes bombes, mòduls químics, un controlador de la temperatura i un detector.

La unitat química presenta dues bombes amb 16 posicions pels tubs cada una. La funció d'aquestes és transportar les mostres, reactius o patrons per tot el sistema fins als residus, també duen a terme funcions manuals com per exemple pipetejar, diluir, mesurar, etc.

La velocitat amb la qual la bomba transporta els reactius, mostres o patrons és constant en tot el sistema. Es pot variar aquesta velocitat, ja que aquesta presenta tres sistemes de velocitats diferents; Standby/off (1rpm), Normal (6rpm) i High (10 rpm).

Les bombes presenten unes cobertes, que en tancar-se faciliten que tots els tubs bombollegen al mateix temps, a més a més cada una conté un tub on s'introdueix aire comprimit que proporciona una segmentació reproduïble i precisa dels reactius i mostres. A la figura 4 es pot veure la bomba amb la coberta.



Figura 4: Bomba i controlador de la temperatura

En els mòduls químics, com es poden veure a la figura 5, és on es duen a terme les dilucions, les addicions, barreges, extraccions, separació de fases, destil·lacions, canvis de temperatura, etc.

Les addicions i les dilucions s'aconsegueixen utilitzant una peça tipus T.

Les barreges es realitzen mitjançant unes bobines de vidre, que es troben col·locades de forma horitzontal sobre els mòduls. A mesura que el líquid passa a través de les bobines, els segments separats per bombolles d'aire es barregen diverses vegades. El líquid que presenta una viscositat més alta cau repetidament sobre el de menor viscositat donant una barreja efectiva.

Els canvis de temperatura, escalfament o refredament, es poden controlar amb un controlador que es troba a la unitat química.

La destil·lació es dona en un reactor escalfat elèctricament. Els vapors s'absorbeixen a un corrent líquid. L'anàlit queda a la fase vapor i es determina colorimètricament.



Figura 5: Mòduls químics

4.1.2 Sistema Manual

L'equip utilitzat en el cas de la determinació de fenols de forma manual és l'espectrofotòmetre SPECORD 200 PLUS, figura 6.

És un espectrofotòmetre de doble feix, amb un interval de longitud d'ona de 190 a 1100 nm.



Figura 6: Equip SPECORD 200 PLUS

L'equip consta principalment pels següents components, aquests també es troben a l'equip utilitzat en el sistema automàtic.

- Font de radiació: que és una làmpada halogenada i una làmpada de deuteri, irradien la mostra després de la monocromatització.
- Sistema espectrofotomètric: consta d'un monocromador que descompon la llum de les fonts de radiació. Està protegit de la llum externa per una coberta i un cartutx dessecant regula la humitat de l'aire a l'interior.

- Compartiment del fotòmetre: Serveix per descompondre la llum que surt del monocromador en un canal de mesura i comparació. També està protegit per la coberta.
- Compartiment de les mostres: Aquest compartiment consta de dos parells de barres per dipositar les mostres.
- Mòduls d'alimentació: Aquests faciliten la tensió elèctrica al sistema electrònic i als ventiladors pel temperat termoelèctric del receptor de l'equip.
- Ordinador de gestió dels equips: Aquest coordina els components que participen en el procés de mesura.

4.2 Rectes de calibratge

Per cada sistema es preparen els diferents patrons i es fa la recta de calibratge, a les taules 1 i 2 es poden veure els patrons que es preparen per a cada sistema.

També s'han agafat rectes de calibratge més antigues, d'aquesta manera s'obté una comparació més ampla en el temps.

Pel sistema FIA, es prepara una solució mare de 1000 mg/ml i una solució intermèdia de 100 mg/ml.

Tots els patrons s'enrasen amb la solució rinsing, aquesta es prepara amb àcid fosfòric (H_3PO_4) 1M i sulfat de coure (II) pentahidratat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Taula 1: Patrons per al sistema FIA

Concentració (mg/l)	Volum patró de 100 mg/l (ml)	Volum d'enràs (ml)
0.00	0.00	50
0.05	0.025	50
0.10	0.05	50
0.20	0.10	50
0.50	0.25	50
1.00	0.50	50
2.00	1.00	50

Pel sistema manual es prepara una solució mare de 10 mg/l, en aquest cas s'enrasen amb aigua destil·lada.

Taula 2: Patrons per al sistema manual

Concentració (mg/l)	Volum patró de 10 mg/l (ml)	Volum d'enràs (ml)
0.00	0.00	50
0.10	0.50	50
0.50	2.50	50
1.00	5.00	50
2.00	10.00	50
4.00	20.00	50
5.00	25.00	50

4.3 Costos i temps

Per cada sistema s'han buscat els preus de cadascun dels reactius i materials utilitzats. Els preus s'han buscat a les pàgines web dels diferents proveïdors i s'ha agafat el preu amb el qual ho adquireix el laboratori.

En el cas del material també s'ha tingut en compte les unitats necessàries, tant pel material reutilitzable com el que no.

Pel sistema manual s'ha pogut calcular el cost que té la determinació d'una sola mostra, tant en reactius com en material.

Per poder comparar el temps que es tarda en duu a terme l'anàlisi, s'ha cronometrat el temps que tarda l'analista en fer la determinació.

Per poder comparar del temps, el mateix analista a fet l'anàlisi pels dos sistemes.

5. Resultats i discussió

S'ha determinat els costos totals i els paràmetres de validació per la determinació de fenols mitjançant el sistema automàtic, FIA, i el sistema manual.

5.1 Costos

S'ha determinat el preu de cada reactiu i de cada material necessari des de l'inici fins al final de la determinació per cada sistema.

5.1.1 Sistema Automàtic

En aquest procediment tota la determinació d'índex de fenol és automàtic, només és necessari la preparació dels diferents reactius i patrons.

En aquest sistema es gasta un total de 1579.58 € en reactius i material. Els costos de cada un es troben detallats als apartats següents.

5.1.1.1 Reactius

En aquest sistema es gasta un total de 540.74 € en reactius comercials. A la taula 3 es troben detallats els reactius necessaris, la seva puresa i el seu cost.

Durant la meua estada en aquest laboratori encara no s'havien començat ha analitzar mostres pel sistema FIA, només es feia la validació, per tant no s'ha pogut determinar quan es gasta de cada reactiu per mostra, considerant que es gastaria aproximadament una quantitat similar de reactius que el sistema manual, es podrien analitzar al voltant de 100 mostres.

Taula 3: Reactius comercials necessaris per al sistema FIA

Reactiu	Puresa	Cost (€)
Nitrogen	>95%	21.08
Àcid fosfòric (H_3PO_4)	85%	25.80
Dihidrogenfosfat de sodi monohidratat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	99%	41.92
Hidrogenfosfat de disodi dihidratat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	>99.5%	42.00
4-aminoantipirina ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$)	99%	47.62
Hexacianoferat (III) de potassi ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)	>99%	58.87
Sulfat de coure (II) pentahidratat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	>99%	28.65
Hidròxid de sodi (1M) (NaOH)	99%	16.25
Reactiu de Brij 35	30%	29.02
Sal de Mohr ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	99%	69.60
Àcid sulfúric (H_2SO_4)	95-97%	8.30
Grassa per les bombes SKALAR	-	51.33
Patrò estàndard fenol	99	21.30
Patrò fenol	99	79.00
Total		540.74

A la taula 3 es poden veure els diferents reactius utilitzats al sistema FIA.

El sulfat de coure (II) pentahidratat, la sal de Mohr, l'àcid fosfòric i el reactiu de Brij s'utilitzen per poder eliminar les possibles interferències en les mostres.

El dihidrogenfosfat de sodi monohidratat, l'hidrogenfosfat de disodi dihidratat i l'hidròxid de sodi s'utilitzen per a la solució reguladora a pH 10.

5.1.1.2 Material

En aquest sistema es gasta un total de 1038.84 € en el material necessari per a la preparació dels diferents reactius i la recta de calibratge. A la taula 4 es pot veure el material necessari, el preu per unitat i les unitats que fan falta.

S'ha de tenir en compte que hi ha material que es reutilitza i d'altre que no, en aquest cas no s'ha tingut en compte el material que es reutilitza, per tant el cost total del material en un inici seria de 1038.84 € però que després disminuiria.

Taula 4: Material necessari per al sistema FIA

Material	Preu (unitat)	Unitats	Cost total (€)
Espàtula	0.082	10	0.823
Vas plàstic (100ml)	0.070	8	0.560
Matràs 1000ml	29.28	5	146.4
Matràs 500ml	33.06	1	33.06
Matràs 200ml	26.84	1	26.84
Matràs 100ml	20.29	8	162.32
Proveta 100ml	13.42	1	13.42
Pipeta	209.95	1	209.95
Puntes Pipeta	0.213	12	2.555
Micropipeta	209.95	1	209.95
Puntes micropipeta	0.0303	1	0.030
Ampolles vidre 1l	0.945	5	4.725
Vas precipitats 1000ml	66.37	2	132.74
Ampolles ambre	24.15	2	48.3
Paper de pH	47.17	1	47.17
Total			1038.84

5.1.1.3 Temps d'anàlisi

S'ha determinat els temps que tarda l'analista en preparar els diferents reactius i patrons i posar-los a l'equip.

L'analista que duu a terme aquesta anàlisi tarda aproximadament 29 minuts per pesar els diferents reactius i preparar les corresponents dissolucions i posar-les a l'equip. A més a més triga 33 minuts per preparar els diferents patrons i posar-los a l'equip per fer la validació.

L'analista tarda en total aproximadament una hora, aquest temps pot variar, ja que no tots els reactius s'han de preparar cada dia a la taula 5 es pot veure els diferents reactius i el temps en el qual són estables. A més a més no s'ha tingut en compte el temps que tarda a preparar les mostres i introduir-les a l'equip, ja que encara estava en període de validació durant la meua estada al laboratori.

Taula 5: Dissolucions necessàries i el seu temps d'estabilitat

Reactius	Temps
Dissolució de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Una setmana
Dissolució de H_3PO_4 (1 M)	Una setmana
Solució tampó	Una setmana
Dissolució de $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	Tres dies
Dissolució de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Un dia
Solució rinsing	Una setmana
Solució mare del patró de fenol	Una setmana
Diferents patrons	Un dia

5.1.2 Sistema manual

S'han determinat els mateixos paràmetres que en el sistema automàtic, FIA.

En aquest sistema es gasta un total de 1549.57 € aproximadament en reactius i material. Els costos dels reactius i material es detallen en els apartats següents juntament amb la quantitat de mostres que es poden analitzar.

5.1.2.1 Reactius

A la taula 6 es poden veure els diferents reactius comercials, la seva puresa i el seu preu.

En aquest procediment es gasta 551.18 € en reactius comercials, aquest cost seria per determinar la concentració de fenol en aproximadament 130 mostres.

Taula 6: Reactius comercials necessaris per al sistema manual

Reactius	Puresa	Cost (€)
Sulfat de coure (II) pentahidratat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	>98%	25.93
Àcid fosfòric (H_3PO_4)	85%	25.8
Pedres vidre	-	20.10
4-aminoantipirina ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$)	>98%	76.05
Hexacianoferrat (III) de potassi ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)	>99%	28.79
Àcid sulfúric (H_2SO_4)	95-97%	8.30
Clorur de sodi (NaCl)	99.5%	5.08
Cloroform (CHCl_3)	>99%	59.16
Patró estàndard fenol	>99%	21.30
Amoníac (NH_3)	>25%	5.60
Clorur d'amoni (NH_4Cl)	>98%	33.67
Hidròxid de sodi (NaOH (1M))	>99%	6.90
Patró fenol	>99%	79

Taronja metil ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$)	-	115
Potassi i sodi tartrat tetrahidratat ($KOOC(CHOH)_2COONa \cdot 4H_2O$)	>99%	40.50
Total		551.18

Alguns reactius s'utilitzen de la mateixa manera que el sistema FIA, el sulfat de coure (II) pentahidratat, l'àcid fosfòric i el clorur d'amoni s'utilitzen per eliminar les possibles interferències.

El tartrat de sodi i potassi tetrahidratat, el clorur de sodi i l'amoníac s'utilitzen com a solució tampó a pH 10.

Hi ha reactius que s'utilitzen només en cas que la mostra un cop destil·lada tingui color, aquests són el taronja de metil i el cloroform. I altres que s'utilitzen per segones o terceres destil·lacions i per ajustar el pH com l'amoníac i el clorur de sodi.

En aquest cas, també s'ha calculat el cost de reactius per una mostra, a la taula 7 es pot veure la quantitat que es gasta de reactiu per una mostra i el cost que té.

Taula 7: Quantitat i preu de cada reactiu per una mostra

Reactius	g o ml por mostra	Preu por mostra
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.95	0.025
H_3PO_4	0.59	0.015
$C_{11}H_{13}N_3O$	0.04	0.03
$K_2[Fe(CN)_6]$	0.16	0.018
NaCl (només en cas de més d'una destil·lació)	150	0.762
$CHCl_3$ (només en cas de més d'una destil·lació)	140	3.313
NH_3 (Per preparar la solució tampó)	0.75	0.0042
NH_4Cl	0.1	0.003
NaOH (1M) (només en cas de més d'una destil·lació)	1	0.007
$KOOC(CHOH)_2COONa \cdot 4H_2O$	1	0.041
NaCl (Per preparar la solució tampó)	0.17	0.0009
NH_3 (Per posar a pH)	1.25	0.007
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Conservació mostra)	0.1	0.003
Taronja de metil (només en cas de més d'una destil·lació)	0.0013	0.003
Total		4.23

Per una mostra es gasta aproximadament 4.23 €, aquest cost és aproximat, ja que com s'ha comentat anteriorment hi ha reactius que no s'utilitzen sempre.

5.1.2.2 Material

En aquest cas es gasta 998.39 € en material necessari per a una mostra, per la preparació de la recta de calibratge i per la preparació dels diferents reactius a la taula 8 es troba detallat el material necessari, les unitats que fan falta i el seu preu.

Taula 8: Material necessari, quantitat i preu per al sistema manual

Material	Preu(unitat)	Unitat	Preu total
Proveta 100 ml	13.42	3	40,26
Proveta 250ml	25.44	3	76,32
Proveta 500ml	41.60	1	41,6
Matràs fons rodo 1000ml	15.82	1	15,82
Erlenmeyer (500ml)	7.28	1	7,28
Refrigerant Liebig	33.67	1	33,67
Colze	28.72	1	28,724
Capçal	15.79	1	15,79
Tap	1.49	1	1,49
pinces	4.41	2	8,82
Vas plàstic (100ml)	0.070	10	0,7004
Pipeta	209.95	1	209,95
puntes pipeta	0.213	10	2,129
paper de pH	47.17	1	47,17
Pipetes Pasteur	0.009	1	0,00896
Matràs 1000 ml	29.28	7	204,96
Matràs 100ml	20.28	11	223,08
Matràs 500ml	33.06	1	33,06
Ampolles vidre 1000ml	0,945	6	5,67
Cubetes 10 mm	0.0885	12	1,062
Espàtules	0.0823	10	0,823
Total			998.39

Com en el cas del sistema automàtic el cost inicial del material anirà disminuint, ja que hi ha material reutilitzable.

5.1.2.3 Temps d'anàlisis

En aquest cas l'analista tarda 7 minuts a fer el muntatge per la destil·lació d'una mostra i posar-la a destil·lar.

Per la preparació d'algunes dissolucions, els patrons i fer la recta de calibratge tarda aproximadament 44 minuts. La recta de calibratge es fa un cop a la setmana, per tant no sempre es perd tant de temps.

Per la preparació de les mostres un cop destil·lades i fer la colorimetria es tarda 26 aproximadament minuts.

Aproximadament es tarda un total de 76 minuts per dur a terme aquest sistema.

En aquest cas no s'ha pogut veure el temps que tarda l'analista en la preparació de tots els reactius, a causa del seu temps d'estabilitat, a la taula 9 es pot veure els diferents reactius i el seu temps d'estabilitat.

Taula 9: Dissolucions necessàries i temps d'estabilitat

Reactius	Temps
Dissolució $C_{11}H_{13}N_3O$	Una setmana
Dissolució de NH_4Cl	Sis mesos
Dissolució de $K_3[Fe(CN)_6]$	Una setmana
Dissolució de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Vuit mesos
Dissolució de $KOOC(CHOH)_2COONa \cdot 4H_2O$	Sis mesos
Dissolució de taronja de metil	tres mesos
Dissolució H_3PO_4	Sis mesos
Dissolució NH_3	Sis mesos
Dissolució $NaOH$ (2.5M)	Tres mesos
Solució mare del patró de fenol	Una Setmana
Diferents patrons	Un dia

5.2 Paràmetres de validació del sistema FIA

S'han calculat la linealitat, la precisió i l'exactitud per cada sistema, per 10 rectes de calibratge per cada sistema de determinació.

- Per comparar la linealitat de cada mètode s'ha tingut en compte el coeficient de determinació, el gràfic de residuals i la desviació estàndard relativa, RSD, en tant per cent d'una recta on en l'eix d'abscisses es representen la concentració teòrica dels patrons en l'eix de les ordenades la concentració obtinguda a partir de la recta de calibratge (Warszawskp, 2004).

El coeficient de determinació, R^2 , ens indica el grau d'ajust dels punts experimentals a una recta de calibratge quan aquesta és lineal. Aquest valor oscil·la entre -1 i 1. Com més proper a 1 es trobi més ajustats es trobaran els punts a la recta de calibratge.

- La precisió del mètode s'ha calculat a partir de la repetibilitat, mitjançant la desviació estàndard relativa de la repetibilitat, RSD_r (Senar, 1999).

S'ha fet una anàlisi de la variància d'un factor per cada nivell de concentració i s'ha calculat la desviació estàndard repetibilitat, tal com s'indica a l'equació 9 i seguidament s'ha calculat la desviació estàndard relativa de la repetibilitat, RSD_r (Botero, 2007; AOAC, 2011; AOAC, 2002)

$$s = \sqrt{\text{Variància dins dels grups}} \quad \text{Equació 9}$$

$$RSD_r(\%) = \frac{s}{\text{mitjana valors}} \cdot 100 \quad \text{Equació 10}$$

La precisió es valida quan el valor del RSD_r experimental doni la meitat o inferior al RSD_r calculat segons l'equació 11, on la C correspon a la concentració en g/ml .

$$RSD_r = C^{-0.15} \quad \text{Equació 11}$$

- L'exactitud es calcula a partir de la veracitat i la precisió. La veracitat o biaix s'avalua mitjançant el càlcul de l'error.

$$E_{\text{Absolut}} = x_{\text{experimental}} - x_{\text{referència}} \quad \text{Equació 12}$$

$$E_{\text{relatiu}} = \frac{x_{\text{experimental}} - x_{\text{referència}}}{x_{\text{referència}}} \cdot 100 \quad \text{Equació 13}$$

5.2.1 Linealitat

Recta de calibratge

S'ha representat gràficament la concentració dels patrons vers l'absorbància obtinguda, per poder comparar el coeficient de determinació. A la taula 10 es pot veure l'absorbància obtinguda el dia 02/04/2019 i a la figura 7 la seva representació lineal per la determinació de fenols pel sistema FIA.

Taula 10: Concentració i absorbància del 02/04/2019

Concentració (mg/l)	Absorbància
0.00	-0.000462
0.05	0.015099
0.10	0.029944
0.20	0.060547
0.50	0.151841
1.00	0.304426
2.00	0.609443

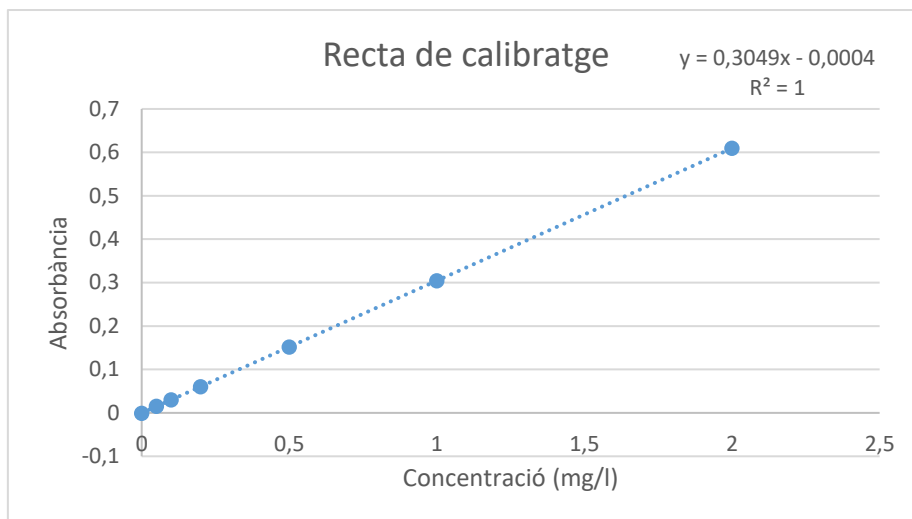


Figura 7: Recta de calibratge del dia 02/04/2019

A la taula 11 podem veure el coeficient de determinació dels 10 dies dels quals es fa la comparació.

Com es pot veure a la taula tots els coeficients de determinació són bons, encara que els dies 09/04/2019 i 03/05/2019 donen una mica més baix.

Taula 11: Taula dels coeficients de determinació

Dia	Coefficient de determinació
06/03/2019	0.999938
08/03/2019	0.999957
26/03/2019	0.999987
27/03/2019	0.999951
28/03/2019	0.999987
02/04/2019	0.999999
09/04/2019	0.999871
02/05/2019	0.999966
03/05/2019	0.999636
06/05/2019	0.999922

Gràfic de residuals

El residual de cada punt és la distància vertical d'aquest punt a la recta de calibratge. Al gràfic de residuals es troba representat a l'eix de les x el punt experimental i a l'eix de les y el seu residual.

El valor dels residuals (e) es calcula segons l'equació 5, on y_i és el valor de l'absorbància obtingut experimentalment i $\hat{y}_i$ és el valor de l'absorbància obtingut a partir de la recta.

$$e = y_i - \hat{y}_i$$

Equació 5

A la taula 12 es troben les absorbàncies obtingudes experimentalment i teòriques, obtingudes a partir de la recta de calibratge.

Taula 12: Absorbància experimental i teòrica del dia 02/04/2019

Absorbància experimental	Absorbància teòrica
-0.000462	-0.000437
0.015099	0.014809
0.029944	0.030054
0.060547	0.060545
0.151841	0.152017
0.304426	0.304471
0.609443	0.609378

Com es pot veure a la figura 8, no hi ha tendències entre punts, aquests es troben distribuïts a l'atzar i el nombre de residuals negatius i positius es casi el mateix.

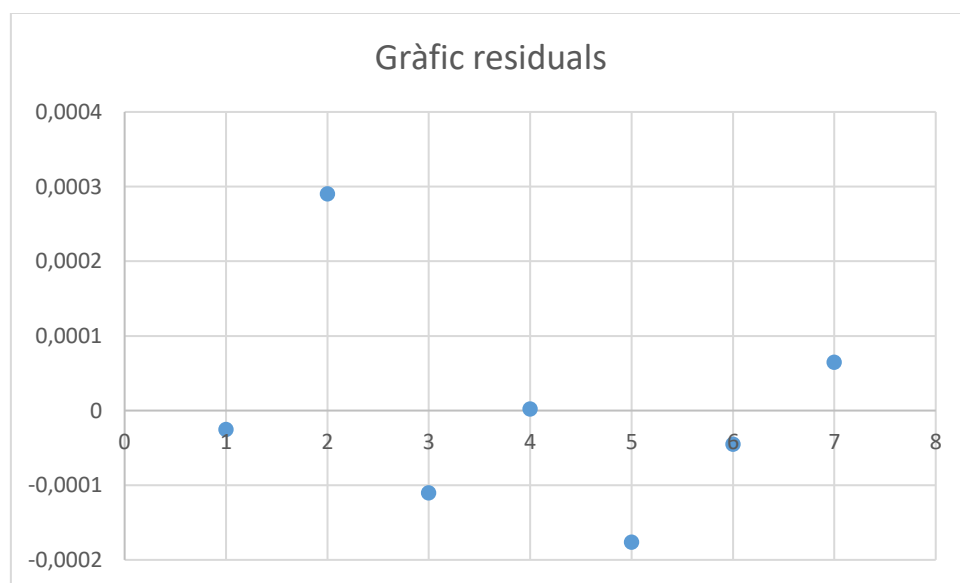


Figura 8: Gràfic residuals del dia 02/04/2019

Com a exemple alguns dels gràfics de residuals i les rectes de calibratge dels altres dies es troben a l'ANNEX I.

Desviació estàndard relativa (%RSD)

La desviació estàndard relativa ens indica la dispersió dels punts, si el RSD és baix, això vol dir que els punts es troben agrupats a prop d'una mitjana aritmètica, i un RSD alt significa que els punts no es troben tan agrupats.

Una recta es considera vàlida si el seu RSD en tant per cent és inferior al 15%.

Per calcular el RSD en tant per cent, equació 8, primer s'ha de calcular el factor de relació, FR, tal com s'indica a l'equació 6, i la desviació estàndard del FR, equació 7.

$$FR = \frac{\text{Concentració experimental}}{\text{Concentració teòrica}} \quad \text{Equació 6}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (FR_i - FR_{promig})^2}{n - 1}} \quad \text{Equació 7}$$

$$\% RSD = \frac{s}{FR_{promig}} \cdot 100 \quad \text{Equació 8}$$

A la taula 13 es troba detallat el càlcul del factor de relació, la desviació estàndard i la desviació estàndard relativa en tant per cent.

Taula 13: Concentració teòrica, experimental i valor de % RSD del 02/04/2019

Concentració teòrica	Concentració experimental	FR	FR _{promig}	1.0023
0.00	0.0000	-	s	0.0088
0.05	0.0510	1.02	% RSD	0.877
0.10	0.0996	0.9960		
0.20	0.2000	1.00		
0.50	0.4994	0.9988		
1.00	0.9990	0.9999		
2.00	2.0002	1.0001		

A la taula 14 es pot veure els diferents valors de %RSD dels diferents dies. En tots ells el %RSD dona més baix que el 15%.

Taula 14: RSD % dels diferents dies

Dia	RSD%
06/03/2019	6.964
08/03/2019	2.606
26/03/2019	1.179
27/03/2019	1.566
28/03/2019	0.819
02/04/2019	0.877
09/04/2019	2.686
02/05/2019	3.321
03/05/2019	2.619
06/05/2019	1.598

5.2.2 Precisió

A la taula 15 es mostren els resultats de l'anàlisi de variància, ANOVA, d'un factor per la concentració de 0.05 mg/l.

Taula 15: ANOVA d'un factor per 0.05 mg/ml

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0.000001668	2	8.34E-07	0.13888	0.87267	4.73741
Dentro de los grupos	4.2037E-05	7	6.01E-06			
Total	4.3705E-05	9				

Seguint les equacions 9, 10 i 11 s'obtenen el valor RSD_r experimental i RSD_r teòric, a la taula 16 es troben els valors de la desviació estàndard, RSD_r experimental i la meitat RSD_r teòric de les diferents concentracions.

Taula 16: Valors calculats de la precisió i valors acceptats per a cada concentració

Concentració (mg/l)	Desviació estàndard	RSD_r experimental	½ RSD_r teòric
0.05	0.0025	4.745	6.225
0.10	0.0027	2.729	5.610
0.20	0.0038	1.862	5.056
0.50	0.0069	1.358	4.407
1.00	0.0077	0.761	3.972
2.00	0.0041	0.205	3.579

Com es pot veure a la taula 16 tots els valors experimentals de RSD_r són inferiors a la meitat del valor RSD_r calculat, per tant la precisió s'accepta.

5.2.3 Exactitud

Per cada concentració s'ha calculat l'error absolut i relatiu tal com s'indica en les equacions 12 i 13.

S'han calculat els errors de cada concentració per cada una de les rectes.

A la taula 17 es troben els errors per cada concentració pel dia 02/04/2019.

Taula 17: Valors calculats dels errors per a cada concentració del dia 02/04/2019

Concentració (mg/l)	Error absolut (mg/l)	Error relatiu (%)
0.05	0.0010	2.00
0.10	-0.0004	-0.40
0.20	0.00	0.00
0.50	-0.0006	-0.12
1.00	-0.0010	-0.10
2.00	0.0002	0.010

Com es pot veure a la taula 17 els errors són bastant baixos, però en el cas de la concentració de 0.05 mg/l dona més elevada, això és degut a que als extrems de la recta és on normalment hi ha més error.

També es pot observar que hi ha errors per sota i per dalt de les concentracions teòriques.

A la taula 18 es poden veure els valors dels errors calculats per la concentració de 0.05 mg/l per cada una de les rectes.

Taula 18: Concentracions experimentals i valors calculats dels errors per 0.05 mg/l

Dia	Concentració (mg/l)	Error absolut (mg/l)	Error relatiu (%)
06/03/2019	0.0568	0.0068	13.6
08/03/2019	0.0516	0.0016	3.20
26/03/2019	0.0511	0.0011	2.20
27/03/2019	0.0484	-0.0016	-3.20
28/03/2019	0.0499	-0.0001	-0.20
02/04/2019	0.0510	0.0010	2.00
09/04/2019	0.0511	0.0011	2.20
02/05/2019	0.0531	0.0031	6.20
03/05/2019	0.0522	0.0022	4.40
06/05/2019	0.0513	0.0013	2.60

Com es pot veure a la taula 18, hi ha dies que el percentatge d'error és bastant més elevat.

5.3 Paràmetres validació sistema manual

S'ha seguit el mateix procediment que en el sistema FIA per determinar els paràmetres de validació.

5.3.1 Linealitat

S'ha seguit el mateix procediment que en el sistema FIA, tant pel càlcul del coeficient de determinació com pel càlcul de la desviació estàndard relativa en tant per cent.

Recta de calibratge

A la taula 19 podem veure les diferents concentracions i les seves respectives absorbàncies i a la figura 9 la seva representació gràfica.

Taula 19: Concentració i absorbàncies del dia 12/04/2019

Concentració (mg/l)	Absorbància
0	0.0257
0.1	0.0397
0.5	0.0961
1	0.1681
2	0.3158
4	0.5703
5	0.7032

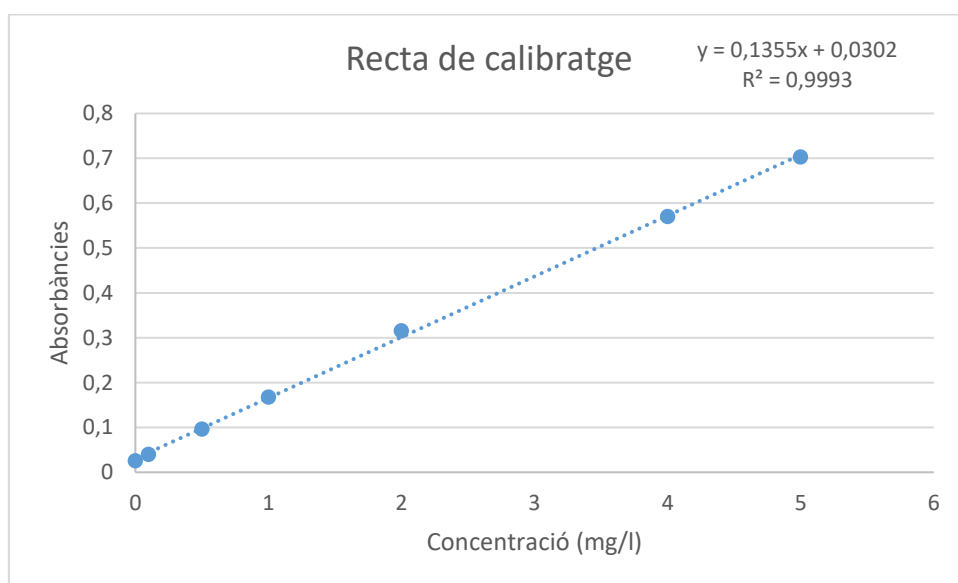


Figura 9: Recta de calibratge del dia 12/04/2019

A la taula 20 es troben els diferents dies i els seus coeficients de determinació. En aquest cas hi ha més dies en els quals el coeficient dóna més baix.

Taula 20: Coeficients de determinació dels diferents dies

Dia	Coeficient de determinació
14/01/2019	0.999696
24/01/2019	0.999943
06/02/2019	0.999922
19/02/2019	0.999959
08/03/2019	0.999462
28/03/2019	0.999764
12/04/2019	0.999347
29/04/2019	0.999530
07/05/2019	0.999935
14/05/2019	0.999284

Gràfic de residuals

Per poder determinar millor la linealitat també es mira els gràfics de residuals.

A la taula 21 es troben les absorbàncies experimentals i les teòriques, obtingudes a partir de la recta de calibratge.

Taula 21: Absorbàncies experimentals i teòriques del 12/04/2019

Absorbància experimental	Absorbància teòrica
0.0257	0.0302
0.0397	0.0438
0.0961	0.0979
0.1681	0.1657
0.3158	0.3012
0.5703	0.5722
0.7032	0.7077

Com es pot veure a la figura 10, no hi ha tendències entre punts, aquests es troben distribuïts a l'atzar i el nombre de residuals negatius i positius és bastant similar.

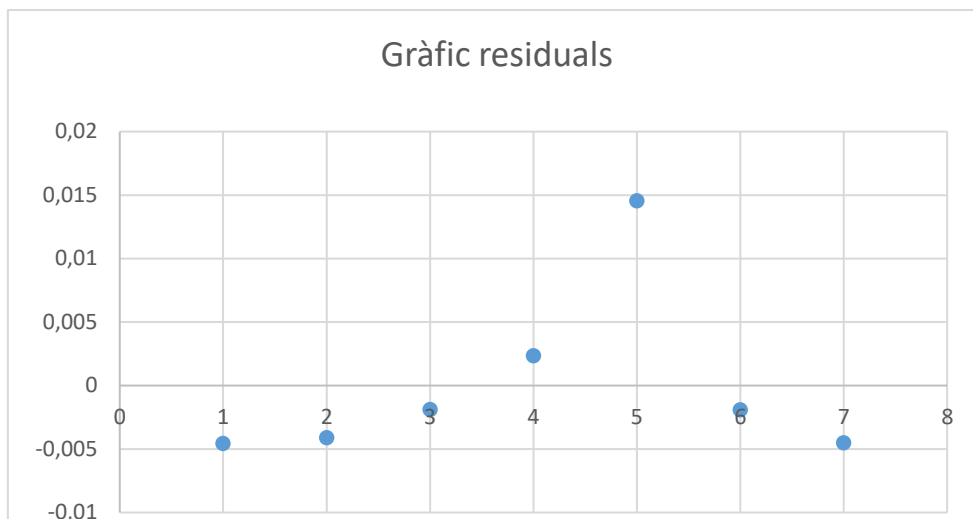


Figura 10: Gràfic residuals del dia 12/04/2019

A l'ANNEX 2 es troben més exemples d'alguns gràfics de residuals i les seves rectes de calibratge.

Desviació estàndard relativa (%RSD)

A la taula 22 es poden veure les concentracions obtingudes experimentalment i les teòriques i el càlcul de la desviació estàndard relativa.

Taula 22: Concentracions teòriques, experimentals i valor del %RSD del 12/04/2019

Concentració teòrica	Concentració experimental	FR	FR _{promig}	0.9552
0	-0.0335	-		
0.10	0.06979	0.6979	s	0.1290
0.50	0.48606	0.9721	% RSD	13.505
1.00	1.01745	1.0175		
2.00	2.10756	1.0538		
4.00	3.98589	0.9965		
5.00	4.96677	0.9934		

A la taula 23 es pot veure el valor del %RSD dels diferents dies.

Taula 23: Valors de RSD% dels diferents dies

Dia	RSD%
14/01/2019	5.096
24/01/2019	2.351
06/02/2019	1.9329
19/02/2019	4.9771
08/03/2019	3.6186
28/03/2019	7.6943
12/04/2019	13.505
29/04/2019	5.2624
07/05/2019	2.7098
14/05/2019	5.4822

5.3.2 Precisió

A la taula següent es troba l'anàlisi ANOVA d'un factor per la concentració de 0.1 mg/l.

Taula 24: Anàlisi ANOVA d'un factor per 0.1 mg/l

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad para F	Valor crítico para F
Entre grupos	0.00115	4	0.00029	4.01948	0.07967	5.19217
Dentro de los grupos	0.000362	5	7.1257E-05			
Total	0.00150	9				

A la taula 25 es troben els valors calculats de la desviació, RSD_r experimental i la meitat del valor RSD_r teòric per cada concentració.

Taula 25: Valors calculats de precisió per les diferents concentracions

Concentració (mg/l)	Desviació estàndard	RSD _r experimental	½ RSD _r teòric
0.10	0.0084	8.658	5.610
0.50	0.0116	2.307	4.407
1.00	0.0127	1.258	3.972
2.00	0.0303	1.505	3.579
4.00	0.0446	1.121	3.226
5.00	0.0331	0.661	3.119

Com es pot observar en la taula anterior els valors de RSD_r experimentals són més baixos que la meitat del valor RSD_r calculat, excepte per la concentració de 0.10 mg/l.

5.3.3 Exactitud

S'han calculat els errors de la mateixa forma que pel sistema automàtic, FIA.

A la taula 26 es troben els errors calculats per les diferents concentracions pel dia 12/04/2019.

Taula 26: Valors calculats dels errors per cada concentració pel dia 12/04/2019

Concentració (mg/l)	Error absolut (mg/l)	Error relatiu (%)
0.10	-0.0302	-30.203
0.50	-0.0139	-2.788
1.00	0.0175	1.745
2.00	0.1076	5.378
4.00	-0.0141	-0.353
5.00	-0.0332	-0.665

Com es pot veure a la taula 26 els errors són bastants baixos, excepte per la concentració de 0.10 mg/l que dóna molt més elevat.

A la taula 27 es troben els errors per cada recta de la concentració de 0.10 mg/l

Taula 27: Errors calculats per cada recta per 0.1 mg/l

Dia	Concentració (mg/l)	Error absolut (mg/l)	Error relatiu (%)
14/01/2019	0.1082	0.00824	8.239
24/01/2019	0.1002	0.00024	0.243
06/02/2019	0.0979	-0.00209	-2.086
19/02/2019	0.1085	0.00846	8.456
08/03/2019	0.1031	0.00306	3.059
28/03/2019	0.1147	0.01475	14.746
12/04/2019	0.0698	-0.03020	-30.203
29/04/2019	0.0886	-0.01135	-11.351
07/05/2019	0.0953	-0.00469	-4.695
14/05/2019	0.0886	-0.01144	-11.441

Com es pot veure a la taula anterior hi ha errors molt més elevats que altres.

6. Conclusions

S'han pogut comprar els paràmetres de validació, els costos i el temps d'anàlisi dels dos sistemes.

En comparació entre els dos sistemes, els dos es gasta aproximadament el mateix, ja que la diferència és que es gasten 30 € més al sistema automàtic per l'anàlisi d'aproximadament 100 mostres.

El sistema manual presenta un temps d'anàlisi més reduït que el manual, encara que no s'ha tingut en compte el temps que tarda el sistema automàtic a determinar les mostres ni el temps total que es tarda a preparar totes les dissolucions necessàries per al sistema manual.

Respecte als paràmetres de validació, el sistema FIA presenta una millor linealitat, ja que generalment dóna uns coeficients de determinació més elevats, i normalment presenta una desviació estàndard relativa, RSD, més baixa, per altra banda els dos sistemes compleixen els requisits del gràfic de residuals.

En el cas de la precisió el sistema FIA s'han obtingut valors de RSDr més baixos per les diferents concentracions que pel sistema manual, per tant presenta una millor precisió.

En el cas de l'exactitud, el sistema FIA és més exacte, ja que presenta uns errors relatius més baixos que el sistema manual.

Finalment podem arribar a la conclusió que el sistema automàtic FIA presenta millors paràmetres de validació, per tant és millor implementar-lo per la determinació de fenols mitjançant el mètode colorimètric. Econòmicament tindrien aproximadament el mateix cost encara que el sistema FIA presenta un temps d'anàlisi més baix.

Bibliografía

- [1] BOE-A-2002-14187. (2002). Ley 5 / 2002, de 3 de junio , sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento.,1-15.
<https://www.boe.es/buscar/pdf/2002/BOE-A-2002-14187-consolidado.pdf> [data de consulta 10/04/2019]
- [2] Botero, M., Arbeláez, O., & Mendoza, J.A. (2007). Método anova utilizado para realizar el estudio de repetibilidad y reproducibilidad dentro del control de calidad de un sistema de medición. *Sciencia Et Technica*, (37), 533–537.
- [3] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2011). Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del fenol.
https://www.insst.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/LEP%20_VALORE%20LIMITE/Doc_Toxicologica/Ficheros%202011/DLEP%2063%20Fenol.pdf [Data de consulta 10/04/2019]
- [4] AOAC. (2011). Annex I : Validation Study Protocols. 1–27.
- [5] Lucena, R., Cárdenas, S., & Valcárcel, M. (2011). Determination of phenols in waters by stir membrane liquid – liquid – liquid microextraction coupled to liquid chromatography with ultraviolet detection. *Journal of Chromatography A*, 1218(2011), 2176–2181.
- [6] Maroto, A., Boqué, R., Riu, J., & Rius, F. X. (2000). Incertidumbre y precisión. *Técnicas de Laboratorio*, 834–837.
<http://www.quimica.urv.es/quimio/general/incert.pdf>
- [7] Riu, J., & Boqué, R. (2001). Calibración lineal. *Técnicas de Laboratorio*, 1–8.
<http://www.quimica.urv.es/quimio/general/callin.pdf>
- [8] Senar, J. C. (1999). La Medición de la Repetibilidad y el Error de Medida. *Etoloquia*, 17, 53-64.
- [9] Schr, H. F., Puig, D., & Barcel, D. (1996). Determination of phenolic compounds in water and waste water. *Trends in analytical chemistry*, 15(8).
- [10] Warszawski, A., Włodzimierz, R., & Wojciech, K. (2004). Removal of phenol from wastewater by separation techniques. *Desalination* 163(2004), 287–296.
- [11] AOAC. (2002). Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals. *Journal of AOAC International*, 16, 1–38.
- [12] Yadav, D. K., & Harjit, J. (2014). Determination of phenol compounds in waste water by using compelling agent : N-Phenyl-benzoic-hydroxamic acid. *Journal of Applied Chemistry*, 7(4), 6–12.
- [13] Zhang, T., Chen, X., Liang, P., & Liu, C. (2006). Determination of Phenolic Compounds in Wastewater by Liquid-Phase Microextraction Coupled with

Gas Chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, 44(12), 619–625.

- [14] Work, S. V. (2002). *AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals*. 1–38.
- [15] The SAN⁺⁺ Continuous Flow Analyzer user manual, SKALAR, The Netherlands, 2014.
- [16] SPERCORD PLUS UV/VIS Spectrophotometers user manual, Analytik Jena AG, Germany, 2011

ANNEX A: Rectes de calibratge i gràfiques de residuals del sistema FIA

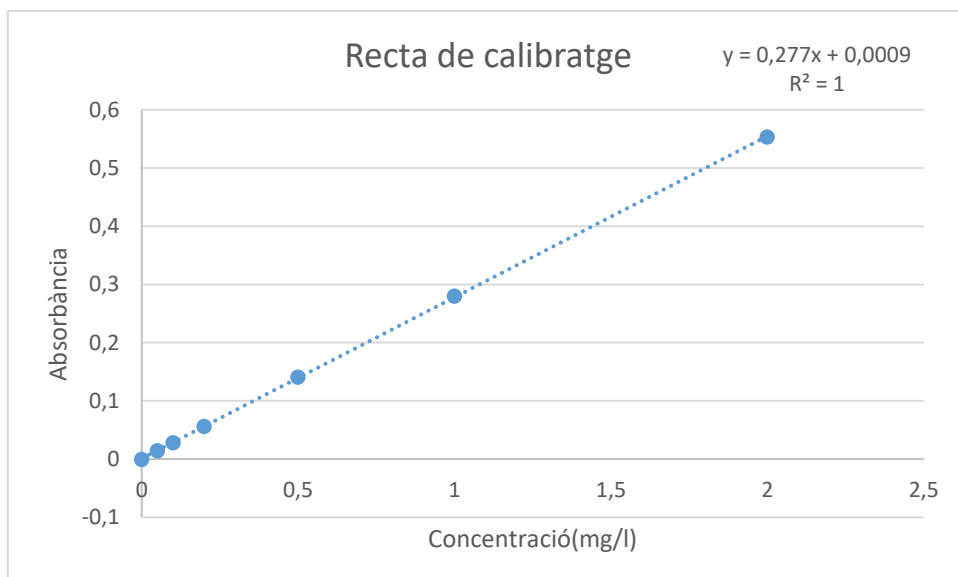


Figura A1: Recta de calibratge del 27/03/2019

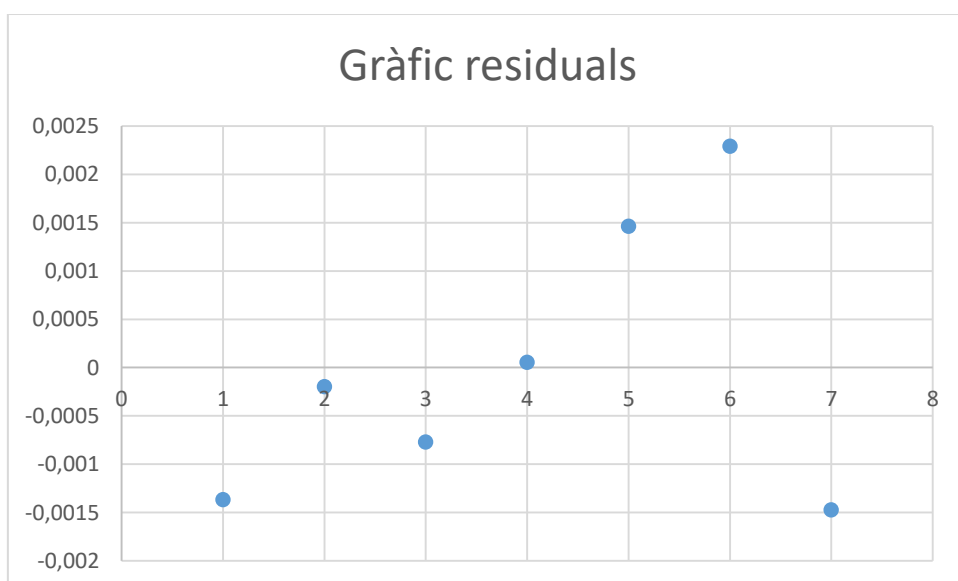


Figura A2: Gràfic de residuals del 27/03/2019

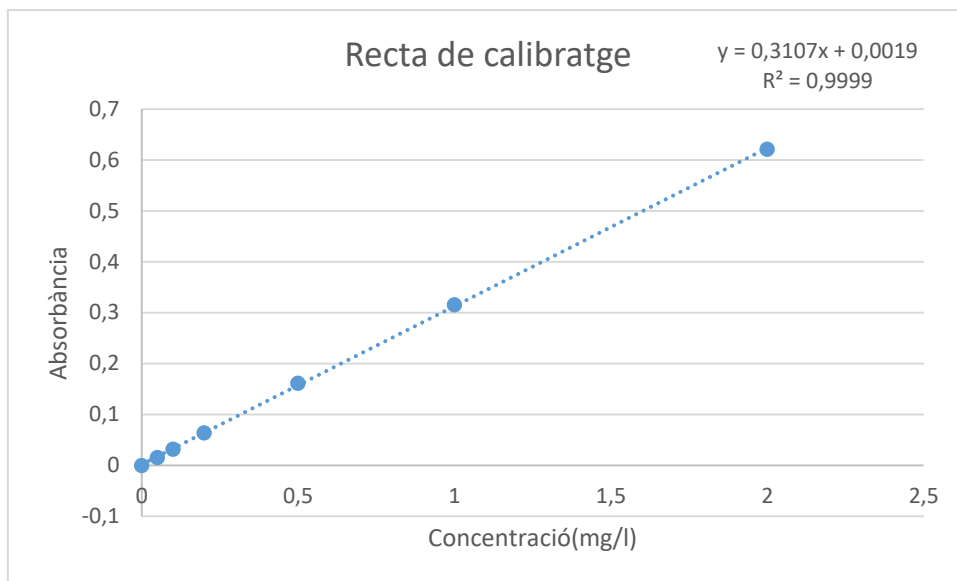


Figura A3: Recta de calibratge del 09/04/2019

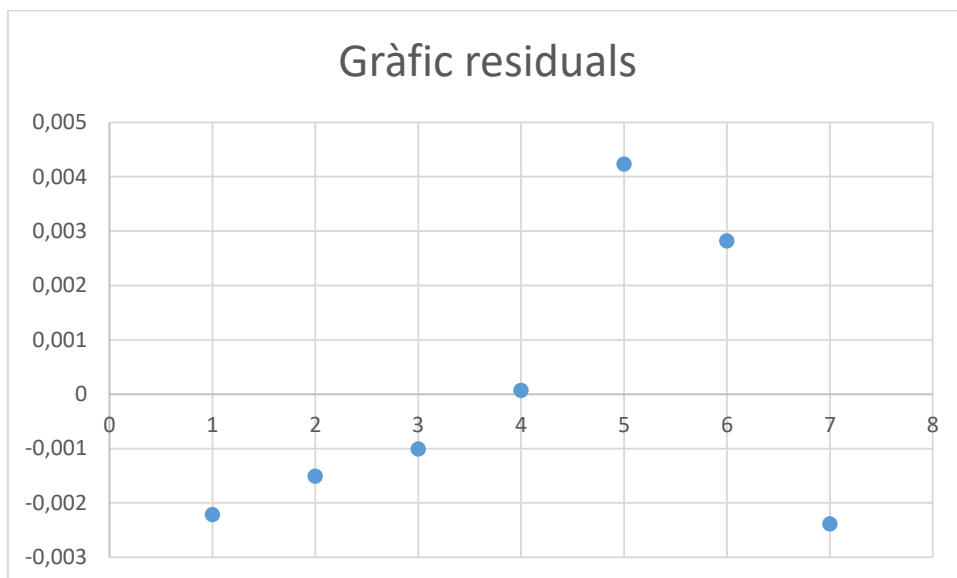


Figura A4: Gràfic de residuals del 09/04/2019

ANNEX B: Rectes de calibratge i gràfics de residuals del sistema manual

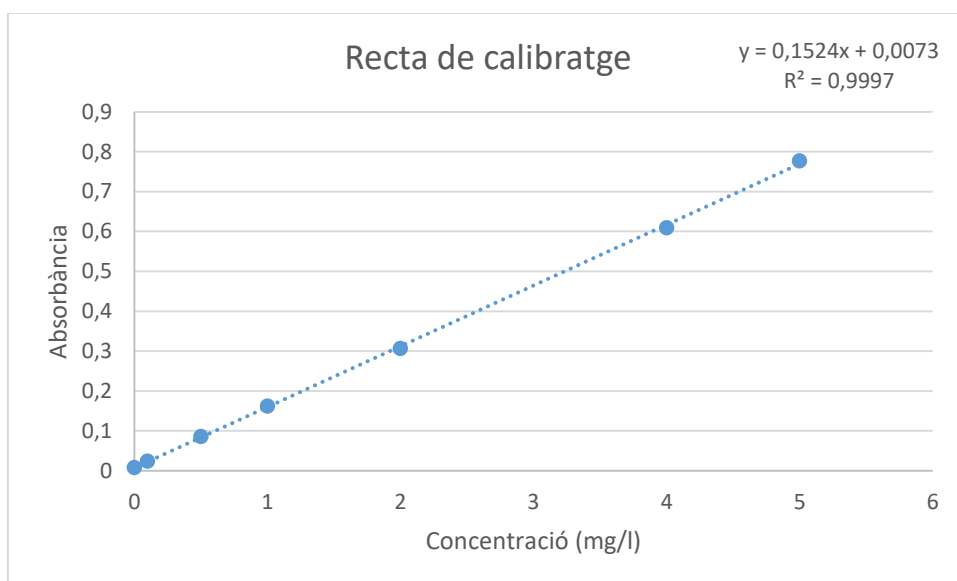


Figura B1: Recta de calibratge del 14/01/2019

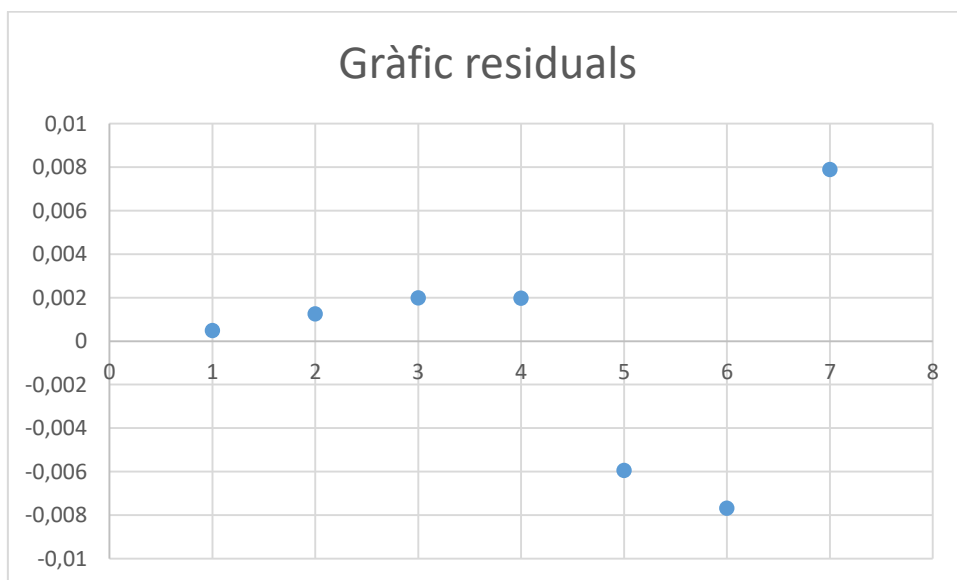


Figura B2: Gràfic de residuals del 14/01/2019

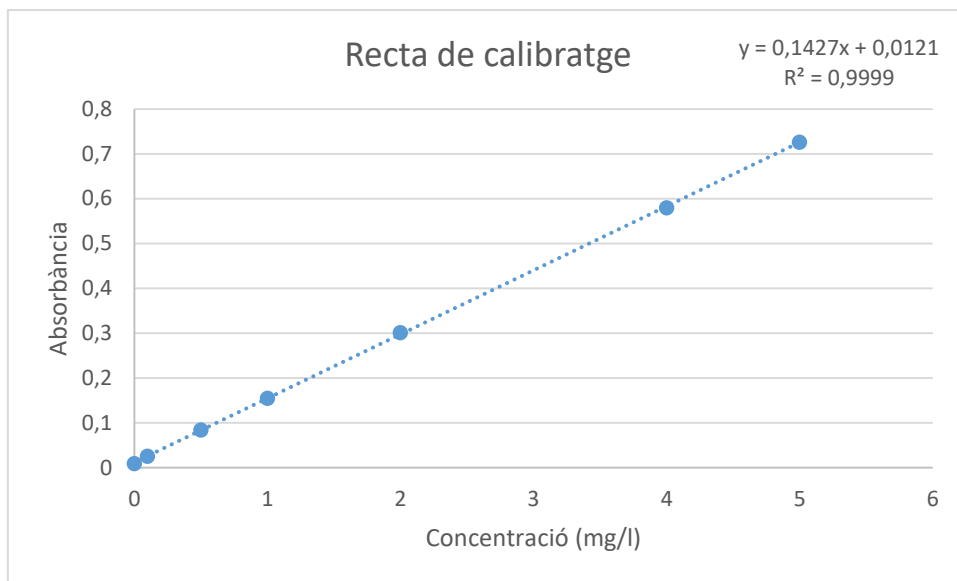


Figura B3: Recta de calibratge del 07/05/2019

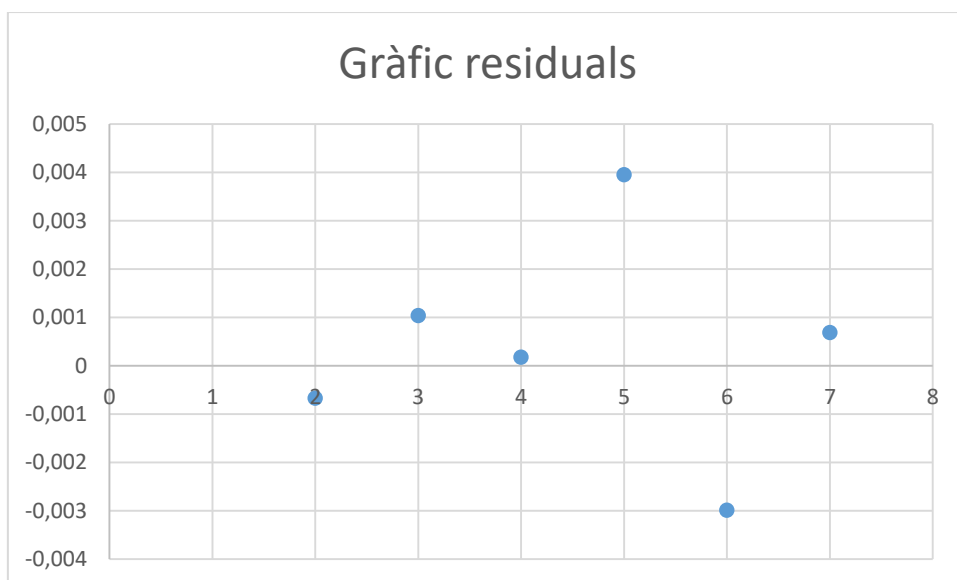


Figura B4: Gràfic de residuals del 07/05/2019

ANNEX C: Reactius i toxicitat

Taula C1: Reactius utilitzats i la seva toxicitat

Reactius	Toxicitat	Manipulació	
Fenol (C_6H_6O)		Manipular en vitrina i amb guants	
Àcid fosfòric (H_3PO_4)		Manipular guants	amb
Dihidrogenfosfat de sodi monohidratat ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$)	-	-	
Hidrogenfosfat de disodi dihidratat ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$)	-	-	
4-aminoantipirina ($C_{11}H_{13}N_3O$)		Manipular guants	amb
Hexacianoferrat (III) de potassi ($K_3[Fe(CN)_6]$)	-	-	
Sulfat de coure (II) pentahidratat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)		Manipular guants	amb
Hidròxid de sodi (NaOH)		Manipular guants	amb
Sal de Mohr ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)		Manipular guants	amb
Àcid sulfúric (H_2SO_4)		Manipular guants	amb

Clorur de sodi (NaCl)	-	-	
Cloroform (CHCl ₃)			Manipular a la vitrina i amb guants
Amoníac (NH ₃)			Manipular a la vitrina i amb guants
Clorur d'amoní (NH ₄ Cl)		-	
Taronja metil (C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S)		Manipular guants	amb
Potassi i sodi tartrat tetrahidratat (KOOOC(CHOH) ₂ COONa·4H ₂ O)		Manipular guants	amb
